

公 告 本

申請日期	85. 4. 30.
案 號	85105119
類 別	

A4
C4

304976

Int. C1⁶

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新 型 名稱	中 文	罐中及乾塗覆抗微生物劑
	英 文	"IN-CAN AND DRY COATING ANTIMICROBIAL"
二、發明 創 作 人	姓 名	1.保羅·S·卡波克 2.科瑞吉·威德溫
	國 籍	均美國
三、申請人	住、居所	1.美國康乃狄克州東漢普頓市克拉克丘陵路129A號 2.美國康乃狄克州瓦特貝瑞市希區考克路101-19號
	姓 名 (名稱)	美商安林公司
三、申請人	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國康乃狄克州契雪爾市柯諾克路350號郵政信箱586號
三、申請人	代 表 人 姓 名	保羅·威斯坦

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

304976

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期：1995.6.26 案號：08/494,468，☐有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要(發明之名稱: 罐中及乾塗覆抗微生物劑)

本發明係關於一種含有吡啶硫酮的塗覆組合物，其顯示出具有罐中保存以對抗微生物侵害以及抗微生物功效之組合之乾膜，此乾膜是以該塗覆組合物塗覆在一基材上所形成。本發明亦關於一種對水性塗覆組合物賦予罐中及乾膜抗微生物功效之方法。

英文發明摘要(發明之名稱: "IN-CAN AND DRY COATING ANTIMICROBIAL")

Disclosed are pyrithione-containing coating compositions exhibiting a combination of in-can preservation against microbial attack plus antimicrobial efficacy of the dry film resulting from the use of the coating composition on a substrate. Also disclosed is a process for imparting in-can and dry film antimicrobial efficacy to an aqueous coating composition.

五、發明說明(1)

本發明一般關於塗覆組合物，而更明確地是一種含有吡啶硫酮的塗覆組合物，其兼具罐中保存以對抗微生物侵害以及具有抵抗微生物的乾膜的特色，其中乾膜是以一種塗覆組合物塗覆在一基材上所形成。

在過去，一些含有吡啶硫酮(通常為吡啶硫酮鋅)使其在使用後形成乾塗以提供油漆抗微生物能力的膠乳漆通常還必須添加一些補充的抗微生物添加劑，如聯胺衍生物以提供油漆在罐中保存時對抗微生物(多為細菌)的能力。不幸地，這些聯胺衍生物罐中防腐劑皆會釋放出甲醛，甲醛會對環境、健康造成威脅，並具有毒性。此問題的解決方法應被找出，尤其是要符合1990年的空氣清淨條約中嚴格的空氣品質標準。

因此，最近工業界大力推動可滿足抗微生物添加劑長久以來的訴求，也就是要能提供有效的罐中保存及乾塗覆抗微生物效果而不會釋放出甲醛。本發明即提供此長久以來的需求一個答案。

一方面，本發明關於一種塗覆組合物水溶液，其包含：

- (a) 水
- (b) 基本介質(如膠乳聚合物)
- (c) 鋅化合物，選自由氧化鋅，氫氧化鋅、鋅鹽，及其混合物所組成的組群中，及
- (d) 吡啶硫酮鹽(吡啶硫酮鈉較佳)而非吡啶硫酮鋅、單獨只有吡啶硫酮鹽或與吡啶硫酮鋅混合，

前述的組合物中含有足夠量的前述鋅化合物及前述的吡

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

吡啶硫酮鹽以提供罐中及乾膜抗微生物效果給前述組合物。

另一方面，本發明關於一種可提供抗微生物生長之罐中保存及乾膜抗微生物效果給含有以下步驟的塗覆組合物水溶液的方法：

(a) 使前述組合物與吡啶硫酮鹽(吡啶硫酮鈉較佳)接觸(非吡啶硫酮鋅)，所用的前述吡啶硫酮鹽的量必須足夠提供前述組合物對抗微生物在罐中保存時的侵害，及

(b) 使前述組合物與選自由氧化鋅、氫氧化鋅、鋅鹽、及其混合物所組成的鋅化合物組群的鋅化合物接觸，並使至少一部分的前述鋅化合物與至少一部分的前述吡啶硫酮鈉反應，而將吡啶硫酮鈉轉換為吡啶硫酮鋅使其量足以使前述塗覆組合物有前述的乾膜抗微生物效果。

一種提供罐中及乾膜抗微生物效果給含有以下步驟的塗覆組合物水溶液的方法：

(a) 將具有罐中抗微生物效果含量的前述吡啶硫酮鹽(其在攝氏20度時，對前述塗覆組合物的溶解度為4,000 ppm)加入塗覆組合物中，

(b) 將含金屬離子的化合物(如金屬鹽)加入前述塗覆組合物中以使至少一部分的前述含金屬離子化合物與至少一部分的前述可溶的吡啶硫酮鹽轉螯合(transchelate)而形成一金屬的，含吡啶硫酮的塗覆組合物，前述的金屬吡啶硫酮於前述塗覆組合物的溶解度少於100 ppm，及

(c) 使前述的含金屬吡啶硫酮的塗覆組合物與一作用物接觸以在作用物上形成含金屬吡啶硫酮塗覆組合物，及

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

(d) 於前述作用物上乾燥已知的含金屬吡啶硫酮塗覆化合物以在前述作用物上形成乾膜，前述的乾膜含有抗過濾，抗微生物有效含量之前述金屬吡啶硫酮。

以上及其他方面在讀過以下對本發明的詳細敘述會更清楚。

根據此發明，令人驚奇地發現經由相對可溶的吡啶硫酮鹽(例如吡啶硫酮鈉)與含金屬離子化合物的轉螯合，可產生一種特佳的罐中及乾塗覆抗微生物效果與水溶性塗覆組合物的結合。照此原則例如將吡啶硫酮鈉加入水溶性塗覆組合物(例如膠乳漆)和鋅化合物(例如氧化鋅)中，可產生一種鈉含吡啶硫酮的塗覆組合物，以塗覆組合物在罐中保存時，此鈉含吡啶硫酮的塗覆組合物可發揮其特佳的罐中保存效果，以抑制微生物，多為細菌，的生長。此外，將經由水溶性溶液中至少一部分的鈉、鋅離子轉螯合作用產生的塗覆組合物塗覆在一基材上，此一組合物可提供極佳的乾塗效果，而形成較不可溶、抗濾除的吡啶硫酮鋅。

在不限於任何特有的理論下，值得相信的是本發明中的組合物其兼具罐中保存及抗微生物的效能(例如在此例中吡啶硫酮鈉及鋅含氧塗覆組合物)，可推測是由於在以水溶液介質中的塗覆組合物作罐中保存時，相對可溶的吡啶硫酮鹽(例如吡啶硫酮鈉)經由轉螯合相對地慢慢轉變成相對不可溶的吡啶硫酮鹽(例如吡啶硫酮鋅)。在此例中，吡啶硫酮一半主要影響組合物抗微生物效能，而特定選擇與吡啶硫酮結合的金屬抗衡離子，則決定吡啶硫酮一半在塗

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

覆組合物中的溶解度以及提供罐中抗微生物效能的活性殺生劑的量。依次，吡啶硫酮鹽中特定的金屬離子(例如鋅離子)在塗覆的過程中會影響吡啶硫酮一半由乾膜釋放至戶外環境的耗盡率。如此，在離子交換轉換前，吡啶硫酮鈉(藉由其在塗覆組合物中相對高溶解度)提供對塗覆組合物的罐中保護效能。而轉換後，產生的吡啶硫酮鋅(相對不可溶的化合物)提供對基材上塗覆的乾膜保護效能，因吡啶硫酮鋅(或其他種相對不可溶的吡啶硫酮鹽例如吡啶硫酮銅或吡啶硫酮鈦)比一般較具水溶性的吡啶硫酮鹽較慢濾除於乾塗覆。因此可確保其在乾塗覆劑持久性的抗微生物的功能。

水溶性塗覆組合物中所含的吡啶硫酮鹽，可用於與其進行轉螯合作用較佳的含金屬離子的化合物為鋅化合物，例如有機酸或非有機酸的鋅鹽，硼酸鋅、氯化鋅、氫氧化鋅、氧化鋅或混合物以莫耳比例，吡啶硫酮鹽比含金屬離子化合物介於1:10和10:1。其他可用的金屬包括銅，例如氧化銅或硫酸銅，以及鈦較適合的為二氧化鈦等等。水溶性塗覆組合物中含金屬離子化合物的用量範圍極廣，例如低可至0.001%，高可至10%，較常用的為0.005%至1%，依塗覆組合物的重量而定。如果以鋅化合物作為含金屬離子化合物，鋅化合物的量最好足夠使吡啶硫酮鹽在塗覆組合物貯存期間完全經由轉螯合作用轉變成吡啶硫酮鋅。

此發明中可用為製備有效抗微生物塗覆組合物起始材料的包括吡啶硫酮鈉、吡啶硫酮第三丁胺、吡啶硫酮鋁、吡

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

吡啶硫酮鈣、吡啶硫酮磷、吡啶硫酮鎂、吡啶硫酮鋇等等。在本發明中的轉發合作用，吡啶硫酮鈉較常用為吡啶硫酮鹽，而氧化鋅較常用為含金屬離子化合物。吡啶硫酮鈉較佳的用量介於重量的0.1%和2%之間(較有利的為介於0.2%和1%，最有利的為介於0.25%和8%)，而氧化鋅的適用量為介於1%和10%之間，此百分比以塗覆組合物的重量為基準。如以塗覆組合物的總重計算，吡啶硫酮鈉和氧化鋅的總重應介於1%至20%之間。

此發明中所用的吡啶硫酮鈉為廣為人知的商品，一般由2-chloropyridine-N-oxide和低亞硫酸鈉、氫氧化鈉作用後產生，其製備過程如美國專利案第3,159,640號的發現中所敘述的，用於此發明中吡啶硫酮鈉的量足以達到預期的罐中及乾膜保存的效果。雖然吡啶硫酮的使用量因特定的應用而有極大的範圍，一般而言，塗覆組合物中吡啶硫酮的量以約100 ppm到約5,000 ppm為佳，即如以塗覆組合物的重量為基準，吡啶硫酮的重量比應為0.01%至0.5%。

本發明中的水溶性塗覆組合物可應用於其他用途，例如肥皂、洗髮精、護膚藥劑、油漆或加入塑膠的、紡織的或非紡織的纖維，但於製造上述物品時，不可加入具抗微生物功能的成分。

本發明中的抗微生物組合物可用於油漆中，包括戶內戶外居家油漆、工業及商業油漆，特別是膠乳漆。此水溶性組合物中的抗微生物組成亦可做為油漆使用前的罐中保存劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(6)

一般油漆成分除了抗微生物成分外包括松脂、顏料、和各種不同的添加物，例如濃化劑、潤濕劑等等，如在藝術界普遍所知的。松脂常由乙烯、環氧、丙烯、聚脲酯、和聚酯松脂群中一種或數種組合形成，其量通常為油漆重量的20%至80%。

此外，本發明中的油漆組成物中特別含有選擇性的添加物，其會有利地影響油漆的黏度、潤濕力、分散性、對電解及冷凍的穩定度以及發泡性質。此添加劑的量最好不超過油漆總重的20%，較佳的百分比為1%至5%之間。

上述的濃化劑包括三十種纖維素衍生物，例如，甲基、羥乙基、羥丙基、以及羧甲基纖維素、聚乙烯醇、乙烯基吡啶烷酮、聚乙二醇、聚丙烯酸、丙烯酸胺。

合適的潤濕及分散劑包括多磷酸鈉、低分子量的聚丙烯酸、聚乙磺酸、聚乙烯腈酸鹽、聚順丁烯二酸鹽、以及順丁烯二酸、乙烯、一烯系3至18碳原子和苯乙烯組成的共聚物。

為了增加其對冷凍及電解的穩定度、或可於油漆成分中加入不同的單體物二醇如二元醇、丙二醇-(1,2)，丁二醇-(1,2)或其聚合物、乙氧化合物等。如環氧乙烷和長鍊烷醇、胺、烷基苯酚、聚丙二醇、聚丁二醇，或以上的組合等等。

油漆組合物中膜形成的最低溫度(白點)或可藉由溶劑而降低，此溶劑如乙二醇醚、酯醇或烷基芳香族羧。較佳的去發泡劑為聚丙二醇及聚硅氧烷，另可選擇地加入

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

biocides於本發明中的油漆組成中。

本發明中的油漆組成可用於天然或合成的材質上，如木頭、紙、金屬、紡織品或塑膠上，其特別適用於戶內或戶外的膠乳漆。

本發明中水溶性組合物另一重要用途為黏性的膠乳瓷磚，除了抗微生物成分外通常含有的成分如乳液乳膠、選擇性的松脂乳膠、選擇性的塑化劑、選擇性的抗氧化劑、以及選擇性的顏料或填充料(例如碳酸鈣)。而本發明水溶性組合物的另一用途為乳液填充劑，除抗微生物成分外，通常含有丙烯酸乳液、非離子的基材活性劑，分散劑，選擇性的塑化劑，以及選擇性的顏料或填充劑(例如碳酸鈣)。

本發明中的水溶性抗微生物組合物，如前面所述，可作為消毒劑和防腐劑，以液體或可塗佈的固態，且可單獨或和一鈍性載體聯合，如水、液態碳水化合物、乙醇、異丙醇等等。此組合物也可應用於傳統控制不同作用物上細菌和真菌的程序，且可取抗微生物的量以傳統方法如噴灑、浸潤、滲透、浸透等等方式，塗佈於細菌或真菌的組織，或他們的作用物上。

本發明將進一步以下面的例子來說明，除非有特別說明，一般部份及百分比指的是重量的部份及重量的百分比。

如上所述有關本發明一些特定的具體用途，明顯地許多改變、修改和變異不須根據本發明本身的理念就可達成的。因此，所有的改變、修改和變異必須符合附加的申請專利範圍的精神及較大的範圍。

五、發明說明(8)

下面的例子在不會限制本發明的應用範圍下，可用於說明本發明的詳細內容。

實例 1製造丙烯酸膠乳液的程序

以磨粉機，顏料磨碎、和 Let-Down 製備乳液：

將磨粉機中所有成分用分散漿以 300 RPM(慢)的速度加入，成分慢慢加入並充分混合 5 分鐘。接下去的步驟為磨碎顏料，將二氧化鈦(即金紅石)、氧化鋅慢慢加入，加入後，將混合速率大約增加至 1000 RPM，然後研磨約 5 分鐘。接下去，混合速率減至 300，然後慢慢加入鋁矽酸鎂，混合速率再增加至 1000，並在此過程不斷地刮去容器周圍的碎屑。混合速率再增加至 5000 RPM，進行 5 分鐘的磨碎。然後速率降至 500 RPM，加入 attapulgate 黏性，並將混合速率增加至 5000。研磨產生的混合物約 10 至 15 分鐘，另並定時讀取混合物的海格曼讀數至其數值達到 4 和 6 之間，此步驟為費時 10 分鐘的研磨。下一步驟 Let-down 開始時先加入水以使冷卻，此時，混合速率須降至 250 至 300 RPM 之間，並將乳液緩慢加入，此時須注意混合物中的顏料是否沉澱出來，接著以 250-300 RPM 將混合物混合 10 分鐘。然後以注射針加入膠體 643 分散劑，並以混合速率 250 至 300 RPM 混合 5 分鐘。接下來，以注射針加入 Texanol® 基材活性劑，並以混合速率 250 至 300 RPM，混合 5 分鐘。最後的步驟加入羥基乙醇纖維素或水以使其達到適當的黏度。在此例中，要求的黏度介於 95 至 150 KU 之間，混合物的 pH 值

(請先閱讀背面之注意事項)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

須為8.5，製備此混合物所須各個成分的量，請見下列的表格：

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

表1-油漆成分		油漆成分的克重
磨粉機：		
水		240.0
羧基乙醇纖維素		6.0
Tamol 850 ^{1/}		14.2
乙二醇		50.0
膠體643 ^{2/}		2.0
三硝基甲苯CF-10 ^{3/}		5.0
吡啶硫酮鈉40%活性		8.0
二多磷酸鉀		3.0
顏料磨碎：		
二氧化鈦(金紅石)		424.0
鋁矽酸鹽		228.0
attapulgate 黏土		3.0
氧化鋅		50.0
鋁矽酸鹽		100.0
丙二醇		68.0
Let Down：		
水		84.0
丙二醇乳液乳膠	58.0%固態	700.0
膠體643		6.0
Texanol ^{4/}		18.6
羧基乙醇纖維素	2.5%在水中	236.4
以克為單位總重		2248.2

實例1油漆的物理特性：

黏度=95.0 K.U.

酸鹼值=8.5

密度=11.50磅/加侖

- 1 一種陰離子分散劑，羅姆哈斯公司的產品
- 2 一種去泡劑，羅普倫公司的產品
- 3 一種非離子的surfactant，聯合Carbide公司產品
- 4 一種結合劑，東方人柯達公司的產品

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

實例I中含吡啶硫酮鈉及氧化鋅的油漆可以HPLC液體層析分析法來測其隨時間的變化，吡啶硫酮鈉轉變成吡啶硫酮鋅與時間的關係記錄如下。

表2- HPLC轉變資料		
產生的天數	吡啶硫酮鈉百分比	吡啶硫酮鋅百分比
1	85	15
30	75	25
90	70	30
150	62	38

實例2以吡啶硫酮鈉作為罐中防腐劑

丙烯酸膠乳漆對綠膿桿菌的抗性可以濃度1800 ppm的吡啶硫酮鈉拌入100加侖中12.5至25磅的氧化鋅測試六星期。

程序

根據美國標準測試方法D2574號，本發明的作者無法建立膠乳漆中綠膿桿菌的生長狀態，因此，他們採用修改的Springle方法(塗覆技術，63:33-38, 1991)，此法中膠乳漆以水稀釋至油漆工廠中細菌生長所需的狀態。根據這程序，未稀釋的油漆為罐中的產品，1:2的稀釋液(為油漆對水的體積比)模擬濃縮的稀釋，另以1:10的稀釋液做為清洗水。每一個樣品以前一實驗得到的1%已被污染的油漆測試且

五、發明說明(12)

觀察其第一週的生存狀態，另在第一和第三週之後，以10%適合油漆的培養液中的1%測試，並繼續觀察三週。

結果

除了第一週外，抗性並不見於不稀釋或1:2的樣品，然而，1:10的樣品的抗性維持了滿六週，但其並不含有吡啶硫酮鈉。加入的氧化鋅也顯示並不影響其抗性，如考慮稀釋的影響，此結果顯示出本發明中的油漆確具有極佳的罐中抗微生物的效果。

抗性的存在(10%油漆的稀釋)							
樣品	第一天	一週	二週	三週	四週	五週	六週
空白	+	+	+	+	+	+	+
樣品1	+	+	+	+	+	+	+
樣品2	-	-	-	-	-	-	-
樣品3	-	+	+	+	+	+	+
樣品4	-	-	-	-	-	-	-

各樣品的主要成分：

樣品1含重量比1.25%氧化鋅；樣品2含重量比1.25%的氧化鋅及1800 ppm吡啶硫酮鈉；樣品3含重量比2.5%的氧化鋅；樣品4含重量比2.5%的氧化鋅加上1800 ppm的吡啶硫酮鈉；此表中"+"代表生長，"-"代表不生長。

暴露測試南佛羅里達：

含3磅/100加侖，4磅/100加侖，6磅/100加侖的吡啶硫酮鈉

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

納以及含25磅/100加侖氧化鋅的油漆，在經過6個月暴露於測試在佛羅里達州麥阿密南45度及北90度的條件下，皆可達到10的完全評估結果。

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種水性塗覆組合物，其特徵在於：

(a) 水，

(b) 含有樹脂之乳膠，其中該樹脂係選自乙烯基、環氧基、丙烯基、聚甲烷及聚酯樹脂類以及其組合，其中該樹脂之含量為塗覆組合物重量之20%及80%之間，

(c) 鋅化合物，選自包括氧化鋅、氫氧化鋅、鋅鹽，及其混合物，及

(d) 吡啶硫酮鋅以外之吡啶硫酮鹽，單獨或併用吡啶硫酮鋅，其中該吡啶硫酮鹽係選自包括吡啶硫酮鈉，吡啶硫酮第三丁胺，吡啶硫酮鋁，吡啶硫酮鈣，吡啶硫酮鉀，吡啶硫酮鎂，以及吡啶硫酮鋇或其組合，其中該鋅化合物於該組合物中之存在量為0.001%與10%之間，以組合物之重量為基準，且其中該吡啶硫酮鹽對該鋅化合物在組合物中的莫耳比為1:10與10:1之間。

2. 一種對水性塗覆組合物賦予抗微生物有效性之方法，其特徵為以下步驟：

(a) 使該組合物和吡啶硫酮鈉接觸，該吡啶硫酮鈉之量為塗覆組合物重量之0.1%與2%之間，及

(b) 使該組合物和氧化鋅接觸，氧化鋅的量為塗覆組合物重量之1%與10%之間，使至少一部分該氧化鋅和至少一部分該吡啶硫酮鈉反應，於是使吡啶硫酮鈉轉化成吡啶硫酮鋅。

3. 一種以塗覆組合物塗覆基材以在基材上提供顯示抗微生物有效性之塗層之方法，其特徵在於以下步驟：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

(a) 將一種在攝氏20度下於該塗覆組合物中具有溶解度為至少4,000 ppm之可溶性吡啶硫酮鹽加入塗覆組合物中，其量為塗覆組合物重量之0.01%與0.5%之間；

(b) 將含量為塗覆組合物重量之0.001%至10%間之含金屬離子之化合物加入該塗覆組合物中，使至少一部分該含金屬離子之化合物和至少一部分該可溶性吡啶硫酮鹽經轉螯合作用產生一種含金屬吡啶硫酮的塗覆組合物，該金屬吡啶硫酮鹽在該塗覆組合物中具有溶解度低於100 ppm，

其中，該含金屬離子之化合物係選自由金屬鹽、金屬氧化物、金屬氫氧化物，及其組合組成之群，且該含金屬離子之化合物包含之金屬離子係選自由鋅、銅、鈦及其組合組成之群，

(c) 使一基材與該含金屬吡啶硫酮之塗覆組合物接觸，以在該基材上形成含金屬吡啶硫酮之塗層，

其中，該可溶性吡啶硫酮鹽對該含金屬離子化合物之莫耳比例係在1:10與10:1之間，以及

(d) 使該基材上之含金屬吡啶硫酮之塗層乾燥，以在該基材上形成乾膜，此乾膜含有抗滲濾、抗微生物有效量之金屬吡啶硫酮。

4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其特徵在於該可溶性吡啶硫酮鹽係選自包括吡啶硫酮鈉、吡啶硫酮第三丁胺、吡啶硫酮鋁、吡啶硫酮鈣、吡啶硫酮鉀、吡啶硫酮鎂、吡啶硫酮銅，及其組合。